

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-018336

(43)Date of publication of application : 21.02.1981

(51)Int.Cl.

H01J 1/30

(21)Application number : 54-092672

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 23.07.1979

(72)Inventor : FUTAMOTO MASAOKI  
YUJITO ISAMU  
KAWABE USHIO

## (54) ELECTRON EMISSION CATHODE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a high density and uniform electron beam by specifically designating the crystal direction of a needlelike chip axis and holding the needlelike chip on a supporter in order to facilitate cleaning the surface of the needlelike chip.

CONSTITUTION: The needlelike chip 1, consisting of a carbide or nitride single crystal whisker having a sodium chloride type crystal structure, is held by the conductive support 2. The orientation of the crystal axis of the needlelike chip 1 is designed  $\langle 111 \rangle$ . In an electron emission cathode with such a constitution, the cleaning of the needlelike chip 1 can be performed by heating it at a high temperature under a high vacuum.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—18336

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 J 1/30

識別記号

庁内整理番号  
6377—5C

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 電子放射陰極

地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑯ 特 願 昭54—92672

⑰ 発 明 者 川辺潮

⑱ 出 願 昭54(1979)7月23日

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑲ 発 明 者 二本正昭

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

㉑ 発 明 者 由比藤男

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番

㉒ 代 理 人 弁理士 澤田利幸

明 細 書

発明の名称 電子放射陰極

特許請求の範囲

1. 塩化ナトリウム型結晶構造を有する炭化物または窒化物の単結晶ホイスカからなる針状チップおよび該針状チップを保持する支持体とを有し且つ該針状チップの軸の結晶方位が<111>であることを特徴とする電子放射陰極。
2. 上記単結晶ホイスカからなる針状チップがTiC、ZrCもしくはHfCからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子放射陰極。
3. 上記支持体がガラス状炭素からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の電子放射陰極。
4. 上記針状チップと上記支持体とが接合材により結合されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の電子放射陰極。
5. 上記支持体をらびに上記接合材がガラス状炭素よりなることを特徴とする特許請求の範囲第

4項記載の電子放射陰極。

6. 上記接合材を構成する上記ガラス状炭素が炭化物粉末および窒化物粉末の少なくとも一種を含むことを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の電子放射陰極。

発明の詳細な説明

本発明は、電子顕微鏡などの電子ビーム応用装置に有用な電界放射陰極 (F E陰極) に関するものである。

F E陰極は先端曲率が1000Å程度の針状チップ先端に電界を集中し、電界の作用で電子を引き出すものである。さらにF E陰極は動作に先立つて針状チップ表面の不純物を除去したり、針状チップ表面の形状を整えるために2000℃以上的高温に加熱される。このようなF E陰極の針状チップの材料として必要な条件は、電気伝導性があり、高融点、高硬度で耐イオン衝撃性が大きく蒸気圧が低いことである。加えて、針状チップへの加工性が良く、電子ビームが針状チップの軸方向に有効に放射されることが必要である。

(1)

(2)

従来、F E 陰極として使用された材料としては前記の諸条件をほぼ満足する、タングステン例、炭素、あるいは炭化ケイ素 (SiC) などの炭化物である。これらの材料の中で専ら実用に供せられているのは加工性の優れたWだけである。Wを用いたF E 陰極では、針状チップの軸方向への電子放射密度の大きい $\langle 310 \rangle$ や $\langle 100 \rangle$ 方位を軸方向として持つ単結晶の針状チップが利用されている。このW-F E 陰極は $10^{-10}$  Torr以下の超高真空中でなければ安定に動作せず、さらに放射電流が特有な経時変化を示すため、F E 陰極の使用上、各種の制約がある。すなわち、電子ビームを放射開始した直後では放射電流の減衰変化が大きいため電子ビームを利用できず、さらに長時間経過すると真空中の残留ガスのイオン・スプラッシュで針状チップ表面が荒れて電子ビームが変動するため、フラッシングにより針状チップ表面を再生する必要がある、といった問題点があった。

本発明は前記従来技術の欠点を解消した、使い易いF E 陰極の提供を目的とするものである。

(8)

を有すればよいが、通常は $0.1\mu$ 以上で製造が容易である。長さの上限はその陰極の通常の設計条件により定まる。

支持体の材料は普通は導電性の材料であり、当技術分野で周知のもの、例えば高融点金属、炭化物、窒化物、炭素等が用いられるが、特にガラス状炭素が好ましい。

電子放射材料で構成された針状チップと導電性支持体との接合方法にはスポット溶接、機械的圧着、接合材の使用等が知られており、本発明の電子放射陰極はそのいずれでもよいが、特に接合材の使用が好結果を示す。接合材としてはガラス状炭素が好ましく、特に粉末状の炭化物もしくは炭化物、例えばTiC、ZrC、HfC、NbC、TaC、ZrB<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>Si、LaB<sub>6</sub>等を含むガラス状炭素が好ましい。

以上のように、本発明による電子放射陰極は針状チップ、導電性支持体の他に、両者を接合する接合材を有することが望ましい。このような、針状チップ、導電性支持体ならびに接合材を有する

(5)

上記目的を達成するため、本発明による電子放射陰極は、塩化ナトリウム (NaCl) 型結晶構造を有する炭化物または窒化物の単結晶ホイスカからなる針状チップおよび該針状チップを保持する支持体とを有し、且つ該針状チップの軸の結晶方位を $\langle 111 \rangle$ とするものである。

上記単結晶ホイスカは塩化ナトリウム型結晶構造を有する炭化物または窒化物からなり、例えばTi、ZrもしくはHfの炭化物あるいは窒化物、前記炭化物の2種もしくは3種の固溶体、または前記窒化物の2種もしくは3種の固溶体等からなるものである。

一般にホイスカの直径は $1000\text{Å} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲で各種のものがあるが、本発明の電子放射陰極はそのいずれの直径のホイスカを用いてもよい。しかし、ホイスカのより好ましい直径は $20 \sim 150\mu\text{m}$ の範囲であり、この範囲であれば陰極製造過程において取扱いが特に容易である。また、上記ホイスカは導電性支持体上にマウントでき且つその先端を針状に成形するのに十分な長さ

(4)

電子放射陰極の構造およびその製造方法の詳細については、日本特許出願明細書、特願昭52-43548に記載されており、そのまま本発明の電子放射陰極に適用できる。

上記のように、本発明による電子放射陰極は単結晶ホイスカからなる針状チップの軸方向が $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位を有するものであるが、これはこのような方位を有するホイスカは育成が容易であり且つ特に強い電子ビームが放射されるからである。

ところで、塩化ナトリウム (NaCl) 型の結晶構造を持つTi、Zr、Hf等の炭化物は良好な電気伝導性を示し、融点も高く、高硬度で、高気圧が低く、針イオン衝撃性がWよりもはるかに大きい。さらに、炭化物は真空中の残留ガス (H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO など) との相互作用がWなどの純金属に比べて小さいため、安定な電子ビームを放射するF E 陰極材料になる。しかし、これらの炭化物は結晶育成そのものが困難なうえ、極めて硬いので針状チップに加えてし難く、また、これらの針状チップ

(6)

を保持しかつ高圧に加熱できる陰極の構造が開発されていなかったため、その電子ビーム放射特性は明らかにされていなかった。とくにこれらの炭化物の単結晶を針状チップに使用したとき、電子ビームが軸方向に有効に放射される単結晶の方位すらも知られていなかった。

F E陰極は使用の前に陰極表面の不純物を除去するため2000℃以上の高圧に加熱される。このとき、針状チップ先端の形状は表面原子の移動再配列、あるいは蒸発のため変化する。この変化は結晶構造に依存して起こる。F E陰極の針状チップ先端から放射される電子ビームの分布は、結晶面の仕事関数と形状に依存し、仕事関数が低くてチップ表面形状の局部曲率が小さい領域ほど高密度な電子ビームを放射することができる。したがって望ましい針状チップの方位として、上記領域が針状チップ先端にくるように選ぶことが必要である。このようにすれば、電子ビームの軸合せも容易になり、装置の設計上都合がよい。

本発明者らの実験によれば、NaCl型の結晶構

(7)

造の80〜95vol%とした。X線回折による分析ではTiCの組成はTi<sub>0.9</sub>Cであつた。ホイスカーの成長方向は4種類あり、〈100〉と〈111〉、〈110〉、〈112〉であつた。前者の二つの方位のものが優先的に成長した。ついで、フロン樹脂製の幅10mm、厚さ0.4mm、長さ15mmのフィラメントの中央部に、未炭化のフロン樹脂に325メッシュのTiC粉末を約40vol%加えた混合材でTi<sub>0.9</sub>Cホイスカーを塗着した。極端部を200℃で充分に加熱して炭化させた後、これを予圧のグラフアイトポートに入れ、グラフアイトブロックで押えつながら、真空中で1700℃まで加熱して炭化した。グラフアイトブロックで押えながら加熱したのは樹脂フィラメントが炭化するとき変形するのを防止するためである。フィラメントと混合材に用いたフロン樹脂は炭化することによって緻密で機械的強度が大きいガラス状炭素に炭化した。ガラス状炭素は通常の炭素材料に比べて比抵抗が高く、熱伝導率が小さいので、電子放射陰極の導電性フィラ

(8)

メントを持つ炭化物の針状チップで電子ビームの放射強度を測定すると〈111〉方位に特に強い電子ビームが放射されることが明らかになった。

〈111〉なる結晶方位の軸方向を持つ炭化物の針状チップを用いたF E陰極は電子ビームを極めて有効に利用できるもので、実用上、有用な電子放射陰極となり得るものである。

以上、主として炭化物について述べたが、窒化物についても同様のことが言える。

以下、本発明を実施例を参照して詳細に説明する。

#### 実施例 1

気相成長法によつてTiCのホイスカーを育成した。1200〜1400℃に加熱した電気炉内に基板として黒鉛もしくはムライトを置き、TiCl<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>、およびH<sub>2</sub>から成る混合ガスを約2時間流すことによつて、長さ50〜300mmで長さが数mmのTiCホイスカーを育成することができた。混合ガス中のTiCl<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>、との混合比TiCl<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>は体積比で0.7〜0.8であり、H<sub>2</sub>は全ガ

(9)

メントとして使用したとき針状チップを有効に加熱する上で望ましいものである。ついで、Ti<sub>0.9</sub>Cホイスカーを溶解と析出の混合比が3:5の硝酸液からなる電解液中で数Vの直流電圧下の電解研摩によつて針状に加工し、針状チップがTi<sub>0.9</sub>Cホイスカーから成るF E陰極を作製した。第1図(a)はこのようにして作成した電子放射陰極の形状を示す鳥瞰図であり、(b)はその断面図である。1は〈111〉方位を持つ針状チップ、2は導電性支持体、3は混合材である。

このような方法で作つた、〈100〉と〈111〉の2種類の結晶方位を持つTi<sub>0.9</sub>CのF E陰極を真空装置に取付けて、電子ビームの放射パターンを観察した。10<sup>-10</sup>Torrの真空中でF E陰極の炭素フィラメントに通電し、2000℃以上の温度にTi<sub>0.9</sub>C針状チップを加熱した後、F E陰極に負の高電圧を印加し、対向して設けた螢光面上に電子ビームの放射パターンを投影させた。この結果、第2図に示すように、〈100〉方位のTi<sub>0.9</sub>CのF E陰極からは中央部が暗くて周辺部が明るい放射パターン(a)が、一方、〈111〉方

(10)

位の $Ti_{0.5}C$ のFE陰極の場合は中央部が明るい3回軸対称の放射パターン(6)が再現性よく得られた。放射パターンにおいて明るい部分は電子ビームが高密度に放射されていることに対応しており、 $\langle 111 \rangle$ 方位の $Ti_{0.5}C$ 針状チップからはその軸方位に電子ビームが有効に放射されていることが確認された。第2図(4)、(5)において(100)、(110)等の記号はその部分の電子放射に否与している結晶面を示す。また、放射された電子ビームの安定度は同じ条件で測定したW-P陰極の数倍以上であった。さらに、電子線源の寿命が約50%長くなる効果もあつた。

#### 実施例 2

1300~1500℃に加熱した電気炉内に、基板として黒鉛とNiもしくは黒鉛とムライトを置き $ZrC_{0.4}$ 、 $CH_4$ および $H_2$ の混合ガスを2~5時間送ることによつて基板上に太さ15~100μmで長さ3~4mmの $ZrC$ ホイスカーを成長させた。混合ガス中の $ZrC_{0.4}$ と $CH_4$ との混合比 $ZrC_{0.4}/CH_4$ は体積比で0.9~1であり、 $H_2$ は

(11)

ホイスカーを用いたFE陰極は放電にも強く、針状チップが破壊し難いため、電子線源の寿命が倍以上に伸びる効果があることがわかつた。

#### 実施例 3

実施例2と同様にして、 $HfC_{0.4}$ 、 $H_2$ および $CH_4$ を用いた気相成長法により $HfC$ のホイスカーを育成した。ホイスカーの育成温度は1500~1800℃で、育成時間は4時間である。この結果、太さ約10μmで長さ2~3mmの $HfC$ ホイスカーが得られた。X線回折によると $HfC$ ホイスカーの組成は $Hf_{0.5}C$ であり、ホイスカーの成長方向は $\langle 111 \rangle$ であつた。ついで、実施例1と同様な方法で $Hf_{0.5}C$ ホイスカーを炭素フィラメントに固定した。実施例1と同様に、ホイスカーの先端部を弗研酸の電解液中で電解研磨により針状チップに加工してFE陰極を作製した。 $\langle 111 \rangle$ 方位の $Hf_{0.5}C$ ホイスカーを用いたFE陰極の電子ビーム放射パターンは第1図(6)に示した放射パターンと類似であり、針状チップの軸方位に高密度の電子ビームが放射されることが

(13)

全ガス量の約95%とした。ホイスカーの方位は $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ の2種類あり、 $ZrC$ のホイスカーの組成は $Zr_{0.5}C$ であつた。第1mm厚さ0.2mm、長さ10mmのカーボン・シート中央に、接着材として炭化のフッ素樹脂に-325メッシュのR、C粉末を30vol%加えた液で $Zr_{0.5}C$ のホイスカーを固定した。接合部を十分炭化させた後、実施例1と同様な方法で接合部を炭化した。実施例1と同様に、 $Zr_{0.5}C$ ホイスカーを弗研酸の電解液を用いて、電解研磨法により針状に加工した。

$Zr_{0.5}C$ のFE陰極の電子ビームの放射パターンは、第2図に示した $Ti_{0.5}C$ の放射パターンと類似であり、 $\langle 111 \rangle$ 方位の針状チップからは軸方位にもつとも有効に電子が放射されることがわかつた。この $\langle 111 \rangle$ 方位の $Zr_{0.5}C$ をエミッタとしたFE陰極を、W-P陰極を用いた電子顕微鏡の電子線源と交換して使用したところ、W-P陰極を用いた場合に比べて輝度が向上し、電子顕微鏡の像の質が向上した。さらに $Zr_{0.5}C$

(12)

がわかつた。また、電子ビームの安定度、電子線源の寿命が著しく改善された。

#### 実施例 4

第3図に示す形状の導電性支持体12を用いたこと以外は実施例1と同様にして、軸方向が $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位の $Ti_{0.5}C$ 単結晶ホイスカーを針状チップとしたエミッタを有する電子放射陰極を作製し、その特性を調べたところ、実施例1と同様の結果が得られた。第3図において、11は針状チップ、13は接合材である。

以上の実施例で示したように、 $NiC_{0.4}$ 型の結晶構造を持つ $TiC$ 、 $ZrC$ および $HfC$ の場合、いずれも $\langle 111 \rangle$ なる結晶方位の軸を持つ針状チップを用いることによつて、軸方位に高密度な電子ビームを放射させ得るFE陰極を製造できることがわかる。なお、第1図(4)、(5)の基礎となつた電子ビーム放射パターンの写真から類推して、 $\langle 111 \rangle$ 方位以外の $\langle 331 \rangle$ 、 $\langle 441 \rangle$ などの方位にも強い電子ビームが放射されることがわかる。しかし、 $\langle 331 \rangle$ 、 $\langle 441 \rangle$ などの

(14)

高次の指数を持つ方位を軸とするホイスカーは作成することが実質上困難である。仮に、溶融法で単結晶を作つても、これらの炭化物は非常に硬く、へき開し易いので、特定の方位のチップに切出すのは非常に困難である。

また実施例に述べた  $NiC_2$  型の結晶構造の炭化物は、 $Ti-C-ZrC$ ,  $Ti-C-HfC$ ,  $Ti-C-NbC$  などの全率固溶体を作ることができるが、これらの針状チップについても同様の効果が期待される。

また本発明の電子放射陰極の使い方にいっても、たとえば  $Th$  陰極を加熱すると針状チップの表面に吸着するガス成分の量が減少し、 $10^{-7}$  Torr のオーダの真空度においても放射電流がより安定になることから、このような  $Th$  陰極が使われるが、本発明の電子放射陰極は高温域に連続加熱してもサーマル・フアセンディングを起すことなくしかも蒸発し難いので、電子ビームを安定に取り出すのに非常に都合がよく、とくに顕著な特長をもっているものである。同様のことは強化

(15)

物についても言えるのである。

したがって、針状チップの中心軸方向から高密度の均一な電子ビームが得られるためには、 $NiC_2$  型結晶構造の炭化物もしくは炭化物単結晶ホイスカーの成長方位のうち、 $\langle 111 \rangle$  方位の軸をもつ電子放射陰極が最も望ましい。この  $\langle 111 \rangle$  という特定方位に、融点の半分以下の低温で熱処理を、過度の大きさに成長させた針状陰極を、ガラス状炭素の導電性支持体に保持せしめた構造にすることによつて、本発明の電子放射陰極は高真空中で高温に加熱して針状陰極の清浄化を行なう事が可能になり、あるいは  $Th$  陰極として使えるようになり、高密度の均一な電子ビームを容易に得ることが出来るようになるので、本発明は電子ビーム応用機器において、輝度、分解能の向上などの効果が得られる。故に、本発明は実用上有用なものである。

図面の簡単な説明

第1図(a)は本発明の一実施例における電子放射陰極を説明する鳥瞰図、第1図(b)はその断面図、

(16)

第2図(a)は針状チップとして  $\langle 100 \rangle$  なる結晶方位が軸方向である  $Ti_2AlC$  ホイスカーを用いた電子放射陰極の電子ビーム放射パターンであり、第2図(b)はその軸方向が  $\langle 111 \rangle$  なる結晶方位の場合の電子ビーム放射パターン、第3図は本発明の他の実施例における電子放射陰極を説明する鳥瞰図である。

各図において、1および11は針状チップ、2および12は導電性支持体、3および13は接合材である。

代理人 弁理士 塚田利雄

(17)

第1図

(a)



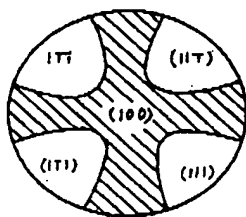
(b)



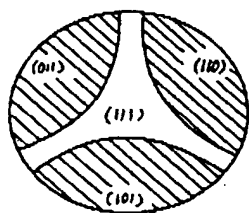
第 2 圖

特開昭56- 18336(6)

(a)



(b)



第 3 圖

